

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-342920

(43)Date of publication of application : 13.12.1994

(51)Int.Cl.

H01L 29/788

H01L 29/792

H01B 3/00

(21)Application number : 05-149871

(71)Applicant : FUJI XEROX CO LTD

(22)Date of filing : 31.05.1993

(72)Inventor : NASHIMOTO KEIICHI
MASUDA ATSUSHI

(54) ORIENTATIONAL FERROELECTRIC THIN-FILM ELEMENT

(57)Abstract:

PURPOSE: To manufacture a non-volatile memory and a capacitor having a high function or an element such as an optical modulating element on a semiconductor single crystal (100) substrate by forming an orientational ferroelectric thin-film element having a (111) orientational or (0001) orientational ferroelectric thin-film, in which a polarizing axis is aligned in one direction, onto the semiconductor substrate and using the orientational ferroelectric thin-film element.

CONSTITUTION: In an orientational ferroelectric thin-film element, a buffer layer, which has an in-plane azimuth at random but has crystal orientation of (111), is formed onto a semiconductor single crystal (100) substrate, and a ferroelectric thin-film having crystal orientation of (111) or (0001) is formed onto the buffer layer. The buffer layer is composed of MgO, and a film can be formed at a film formation temperature of room temperature-800° C and at a film formation rate of 1-100 Å/sec.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-342920

(43) 公開日 平成6年(1994)12月13日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 L 29/788				
29/792				
H 0 1 B 3/00	F	9059-5G	H 0 1 L 29/ 78	3 7 1

審査請求 未請求 請求項の数 5 F D (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平5-149871

(22) 出願日 平成5年(1993)5月31日

(71) 出願人 000005496

富士ゼロックス株式会社

東京都港区赤坂三丁目3番5号

(72) 発明者 梨本 恵一

神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内

(72) 発明者 増田 淳

神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内

(74) 代理人 弁理士 渡部 剛

(54) 【発明の名称】 配向性強誘電体薄膜素子

(57) 【要約】

【目的】 半導体単結晶(100)基板上に、分極軸が一方方向に揃った(111)配向性または(0001)配向性強誘電体薄膜を有する配向性強誘電体薄膜素子を提供する。本発明の配向性強誘電体薄膜素子を用いることにより、高機能の不揮発性メモリーやキャパシター、または光変調素子等の素子を半導体基板上に作製することができる。

【構成】 配向性強誘電体薄膜素子は、半導体単結晶(100)基板上に、面内方位がランダムであるが(111)の結晶配向を持つバッファ層が形成され、さらにその上に(111)または(0001)の結晶配向を持つ強誘電体薄膜が形成されていることを特徴とする。バッファ層はMgOよりなり、そして、室温～800℃の成膜温度および0.1～100オングストローム/secの成膜速度において成膜することができる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 半導体単結晶(100)基板上に、面内方位がランダムであるが(111)の結晶配向を持つバッファ層が形成され、さらにその上に(111)または(0001)の結晶配向を持つ強誘電体薄膜が形成されていることを特徴とする配向性強誘電体薄膜素子。

【請求項2】 前記半導体単結晶基板が単体半導体または化合物半導体である請求項1記載の配向性強誘電体薄膜素子。

【請求項3】 前記バッファ層がMgOである請求項1記載の配向性強誘電体薄膜素子。

【請求項4】 前記強誘電体薄膜がABO₃型酸化物である請求項1記載の配向性強誘電体薄膜素子。

【請求項5】 バッファ層が、室温～800℃の成膜温度および0.1～100オングストローム/secの成膜速度において形成されたものである請求項1記載の配向性強誘電体薄膜素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、半導体単結晶基板上に特定の結晶配向を持つバッファ層を形成した強誘電体薄膜素子に関し、半導体基板上に不揮発性メモリーやキャパシター、または光変調素子等の作製が可能な配向性強誘電体薄膜素子に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、酸化物強誘電体薄膜は、強誘電体のもつ強誘電性、圧電性、焦電性、電気光学効果等の多くの性質により不揮発性メモリーを始めとして、表面弾性波素子、赤外線焦電素子、音響光学素子、電気光学素子等多くの応用が期待されている。これらの応用のうち、薄膜光導波路構造での低光損失化と単結晶並みの分極特性や電気光学効果を得るために単結晶薄膜の作製が不可欠である。そのため、酸化物単結晶基板に、BaTiO₃、PbTiO₃、Pb_{1-x}La_x(Zr_{1-y}Ti_y)_{1-x-y}O₃(PLZT)、LiNbO₃、KNbO₃、Bi₄Ti₃O₁₂等のエピタキシャル強誘電体薄膜を、Rf-マグネトロン・スパッタリング、イオン・ビーム・スパッタリング、レーザー・アブレーション、有機金属化学蒸着(MOCVD)等の方法によって形成することが数多く試みられている。

【0003】しかしながら、半導体素子との集積化のためには、半導体基板上に強誘電体薄膜を作製することが必要である。半導体基板上に強誘電体薄膜を作製する場合、半導体基板上に低温でエピタキシャル成長するバッファ層を設けることが提案されており、例えば、Si(100)単結晶上に、MgAl₂O₄(100)またはMgO(100)をバッファ層としてエピタキシャル成長した基板上に強誘電体化合物をエピタキシャル成長することが特開昭61-185808号公報に示されている。ところがこの特許公報では、Si(100)とM

gO(100)との結晶学的関係は明らかにされていない。その後の研究において、(100)配向性のMgOがSi(100)単結晶上に作製された際には、MgOは(100)面がSi(100)面に平行であるだけで、面内方位はランダムな配向性多結晶MgOであることが明らかにされている(P. Tiwari et al.; J. Appl. Phys. 69, 8358(1991))。

【0004】また、本発明者等は、GaAs半導体(100)基板上に、MgO(100)バッファ層をエピタキシャル成長させ、その上にエピタキシャルまたは配向性の強誘電体薄膜を作製することをすでに提案した(特願平4-319229号)。この際の結晶学的関係は、例えばGaAs上のBaTiO₃については、BaTiO₃(001)//MgO(100)//GaAs(100)、面内方位BaTiO₃[010]/MgO[001]/GaAs[001]である。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記の場合、格子定数および結晶格子の対称性が、MgOバッファ層の(100)面に近く、分極軸を[001]方向に持つ正方晶系強誘電体以外の強誘電体に付いては、半導体(100)基板上で、その分極軸を一方方向に揃えることはできなかった。例えば、分極軸を[111]方向に持つ斜方晶系強誘電体や、分極軸を[0001]方向に持つ六方晶系強誘電体は、格子定数および結晶格子の対称性がMgO(100)面と異なるために、半導体(100)基板上に(111)の結晶配向を持つ斜方晶系強誘電体薄膜や(0001)配向の六方晶系強誘電体薄膜を作製することはできなかった。本発明は、従来提案されている上記のような問題点に鑑みてなされたものであって、その目的は、半導体単結晶(100)基板上に、分極軸が一方方向に揃った(111)または(0001)の結晶配向を持つ配向性強誘電体薄膜を有する配向性強誘電体薄膜素子を提供することにある。本発明の他の目的は、高機能の不揮発性メモリーやキャパシター、または光変調素子等の素子を半導体基板上に作製することができる配向性強誘電体薄膜素子を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者等は研究を続けた結果、半導体単結晶(100)基板上に(100)エピタキシャルまたは配向性のMgOバッファ層と、半導体単結晶(100)基板に対して面内方位がランダムであるが(111)の結晶配向を持つMgOバッファ層とを作り分ける方法を見出した。そして、さらに研究を重ね多結果、面内方位がランダムであるが(111)の結晶配向を持つMgOバッファ層を形成した場合、その上に、分極軸を[111]方向に持つ斜方晶系強誘電体薄膜を(111)配向性成長させること、および分極軸を

[0001]方向に持つ六方晶系強誘電体薄膜を(0001)配向成長させることができることを見出し、本発明を完成した。本発明の配向性強誘電体薄膜素子は、半導体単結晶(100)基板上に、面内方位がランダムであるが(111)の結晶配向を持つバッファ層が形成され、さらにその上に(111)または(0001)の結晶配向を持つ強誘電体薄膜が形成されていることを特徴とする。

【0007】本発明において、半導体単結晶(100)基板としては、単体半導体であるSi、Ge、ダイヤモンド、III-V系元素の化合物半導体であるAlAs、AlSb、AlP、GaAs、GaSb、InP、InAs、InSb、AlGaP、AlInP、AlGaAs、AlInAs、AlAsSb、GaInAs、GaInSb、GaAsSb、InAsSb、II-VI系元素の化合物半導体であるZnS、ZnSe、ZnTe、CdSe、CdTe、HgSe、HgTe、CdSより選ばれるものが使用される。これらの半導体単結晶(100)基板上に、面内方位がランダムであるが(111)の結晶配向を持つバッファ層が形成される。上記のバッファ層形成材料としては、MgO、MgAl₂O₄、Y安定化ZrO₂等があげられる。これらの中でも、MgOバッファ層が好ましい。一般に、強誘電体の屈折率は半導体よりも小さいが、MgOバッファ層は強誘電体よりも小さい屈折率を持つので、MgOバッファ層を設けることによって半導体レーザー光を強誘電体薄膜光導波路中に閉じ込めることが可能になり、光変調素子のGaAs系半導体レーザー上への作製や光集積回路をSi半導体集積回路上に作製することが可能になる。本発明において、バッファ層の膜厚は、10⁻²~10¹オングストロームの範囲が適当である。

【0008】上記の面内方位がランダムであるが(111)の結晶配向を持つバッファ層上には、(111)または(0001)の結晶配向を持つ強誘電体薄膜が形成される。強誘電体としては、ABO₃型酸化物強誘電体が好ましく使用され、例えばBaTiO₃、PbTiO₃、Pb_{1-x}La_x(Zr_{1-y}Ti_y)_{1-x/4}O₃(PZT、PLT、PLZT)、Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃、KNbO₃、LiNbO₃、LiTaO₃等に代表される強誘電体およびこれらの置換誘導体より選ばれるものをあげることができる。本発明において、(111)または(0001)の結晶配向を持つ強誘電体薄膜の膜厚は、10⁻²~10¹オングストロームの範囲が適当である。本発明により、面内方位がランダムであるが(111)の結晶配向を持つバッファ層上には、分極軸を[111]方向に持つ斜方晶系ABO₃型酸化物強誘電体薄膜等を(111)配向性成長させること、または分極軸を[0001]方向に持つ六方晶系ABO₃型酸化物強誘電体薄膜等を(0001)配向成長させることにより、これら強誘電体の分極軸を一方向に揃えること

ができる。

【0009】前記面内方位がランダムであるが(111)の結晶配向を持つバッファ層は、電子ビーム蒸着、フラッシュ蒸着、イオン・プレーティング、Rf-マグネトロン・スパッタリング、イオン・ビーム・スパッタリング、レーザー・アブレーション、モレキュラー・ビーム・エビタキシー(MBE)、化学蒸着(CVD)、プラズマCVD、有機金属化学蒸着(MOCVD)などより選ばれる気相成長法により作製される。

【0010】面内方位がランダムであるが(111)の結晶配向を持つMgOバッファ層の場合は、室温~800℃の成膜温度、かつ0.1~100オングストローム/secの成膜速度の条件によって作成することが必要である。MgO層を形成する場合、半導体(100)単結晶基板上的MgOの配向性が成膜速度の増加および成膜温度の低下によって変化する。すなわち、半導体(100)単結晶基板上的MgOの配向性が、成膜速度の増加および成膜温度の低下によって(100)面単一配向のエピタキシャル膜から面内方位はランダムであるが(111)面単一配向の膜へと変化する。その理由は明らかではないが、次のように推定される。上記の範囲よりも低成膜速度または高成膜温度においては、基板表面に到達したMgO分子のマイグレーションが活発なために、MgO-GaAs界面では安定なMgO:GaAs=4:3の格子整合による二次元超格子を形成し、さらに低エネルギー面である(100)面を形成しやすい。一方、蒸気の範囲内の高成膜速度または低成膜温度においては、基板表面に到達したMgO分子のマイグレーションが抑制されるために、MgO分子はエネルギー的に安定な状態を取り難くなり、そしてGaAs(100)表面ではMgO:GaAs=4:3の格子整合を形成できず、(100)面よりも原子密度が低く、エネルギーが高い(111)面を形成すると考えられる。

【0011】前記(111)の結晶配向を持つ強誘電体薄膜は、電子ビーム蒸着、フラッシュ蒸着、イオン・プレーティング、Rf-マグネトロン・スパッタリング、イオン・ビーム・スパッタリング、レーザー・アブレーション、モレキュラー・ビーム・エビタキシー(MBE)、化学蒸着(CVD)、プラズマCVD、有機金属化学蒸着(MOCVD)などより選ばれる気相成長法およびゾルゲル法などのウェット・プロセスにより作製することができる。

【0012】

【実施例】

実施例1

Si(100)単結晶基板へのMgOバッファ層の形成を、電子ビーム蒸着法によって行った。ターゲットとしてMgOを用い、ターゲットと基板の距離は50~200mm、電子ビーム電流は5~20mAとした。Si単結晶基板はハロゲン・ランプによって加熱し、基板温度

は300℃～700℃とした。Si単結晶基板として、n型またはp型(100)面を持つ6×6mmのウェハーを用いた。これらのSi単結晶基板を溶剤で洗浄した後、HF系溶液にてエッチングを行った。さらに、最後に窒素流下でエタノールによるスピンドライを行った。スピンドライ後、Si単結晶基板を直ちにデポジション・チャンバーに導入し、バックグラウンド圧力に達した後、Si単結晶基板を加熱し、一定の基板温度に達した時点でMgOの成膜を行った。成膜速度が10.0オングストローム/secで、成膜温度が370℃、440℃または500℃の条件、および成膜速度が3.0オングストローム/secで、成膜温度が440℃の条件で成膜されたMgOは、X線回折によって解析すると、いずれも(111)面単一配向の膜である事が確認された。

【0013】MgOバッファ層をSi単結晶基板上に作製した後、直ちにPZTをMgO上にゾル・ゲル法にて作製した。PZTの作製は、まず、Ti(O-i-C, H₂)₂とZr(O-i-C, H₂)₂を所定のモル比にて2-メトキシエタノール:CH₃OH:CH₃OH(ROHと略記する。)に溶解し、続いてPb(CH₃COO)₂をPb:(Zr+Ti)=1.0:1.0のモル組成比になるように配合して溶解した。その後125℃にて一定時間蒸留することにより、金属錯体Pb(Zr, Ti)O₂(OR)₂を形成するとともに副生成物CH₃COOCH₃:CH₃OH:CH₃OHの除去を行った。次に、この溶液に、Pb:H₂O:NH₃:OH=1:1:0.1となるようにH₂O:NH₃:OHのROH溶液を加え、数時間還流することにより金属アルコキシドを部分的に加水分解した。その後、溶液を減圧濃縮して最終的にPb濃度で0.6Mの安定な前駆体溶液を得た。以上の操作はすべてN₂雰囲気中にて行った。この前駆体溶液をMgO羽つき層が形成されたSi(100)基板に室温N₂雰囲気中にて2000rpmでスピンドーティングを行った。スピンドーティングされた基板は、O₂雰囲気中で300℃にて加熱の後、650℃に加熱し、結晶化させた。これにより、膜厚1000オングストロームの薄膜が得られた。(111)面単一配向MgO上に成膜した斜方晶組成のPZT(Zr:Ti=50:50)は(111)配向性を示し、分極軸[111]が基板面に垂直に配向した斜方晶PZTであった。

【0014】実施例2

GaAs基板へのMgOバッファ層の形成を、実施例1

と同様に電子ビーム蒸着法によって行った。ターゲットとしてMgOを用い、ターゲットとGaAs基板の距離は50～200mm、電子ビーム電流は5～20mAとした。GaAs基板はハロゲン・ランプによって加熱し、基板温度は200℃～600℃とした。上記GaAs基板として、n型、(100)±0.2°、8×6mmのウェハーを用いた。これらのGaAs基板は、溶剤洗浄の後、H₂SO₄系の溶液にてエッチングを行った。さらにこのGaAs基板を脱イオン水とエタノールでリンスし、最後に窒素流下でエタノールによるスピンドライを行った。スピンドライ後に基板を直ちにデポジション・チャンバーに導入し、バックグラウンド圧力に達した後、基板を加熱し、一定の基板温度に達した時点でMgOの成膜を行った。成膜速度が10.0オングストローム/secで、成膜温度が室温または200℃の条件で成膜されたMgOは、X線回折によって解析すると、いずれも(111)面単一配向の膜であることが確認された。次に、(111)面単一配向面MgO上に、LiNbO₃をその場成長させた。500～800℃の条件にて成膜したLiNbO₃は、六方晶(0001)単一配向性を示し、分極軸[0001]が基板面に垂直に配向した薄膜が得られた。

【0015】上記実施例では、MgOバッファ層の形成に電子ビーム蒸着法を用いたが、成膜プロセスはこれに限定されるものではなく、RF-マグネトロン・スパッタリング、イオン・ビーム・スパッタリング、レーザー・デポジション、フラッシュ蒸着、イオン・プレーティング、モレキュラー・ビーム・エピタキシ(MBE)、イオン化クラスター・ビーム・エピタキシ、化学気相成長法(CVD)、有機金属化学気相成長法(MOCVD)、プラズマCVDなどの気相成長法が、同様に有効である。

【0016】

【発明の効果】本発明の強誘電体薄膜素子は、半導体単結晶(100)単結晶基板上に(111)配向性のMgOバッファ層が形成されているから、その上に形成される(111)または(0001)の結晶配向を持つ強誘電体薄膜は、その分極軸が一方に揃ったものとなる。さらに、強誘電体薄膜の配向が制御できるために、大きな残留分極値や大きな電気光学定数等を得ることができ、強誘電体と半導体との間に絶縁体を形成したFET素子においては強誘電体の分極時の半導体からの電荷注入を防ぐことができ、強誘電体の分極状態を維持することが容易となる。